

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

PAT-NO: JP02003068559A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2003068559 A

TITLE: LAMINATED CERAMIC CAPACITOR AND METHOD OF MANUFACTURING  
THE SAME

PUBN-DATE: March 7, 2003

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KAMIGAKI, YASUYO	N/A
ITO, YUMIKO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KYOCERA CORP	N/A

APPL-NO: JP2001260266

APPL-DATE: August 29, 2001

INT-CL (IPC): H01G004/12, H01G004/30

ABSTRACT:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a laminated ceramic capacitor and a method of manufacturing the same, which enhance adhesion strength between dielectric layers, in case that each dielectric layer is formed of a composite of BT (barium titanate)-type crystal grains and BCT (barium calcium titanate)-type crystal grains.

**SOLUTION:** This laminated ceramic capacitor is constituted by alternately laminating dielectric layers and inner-electrode layers formed of a base metal, wherein each dielectric layer is formed of BCT-type crystal grains of perovskite oxides containing metal elements of Ba, Ca, and Ti, and BT-type crystal grains of perovskite oxides containing Ba and Ti, and, inside each inner-electrode layer, dielectric columns that connect the dielectric layers located on upper and lower faces of each inner-electrode layer are formed, wherein the dielectric columns contain metal elements of Ba, Ca and Ti.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-68559

(P2003-68559A)

(43) 公開日 平成15年3月7日 (2003.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
H 0 1 G 4/12	3 4 9	H 0 1 G 4/12	3 4 9 5 E 0 0 1
	3 5 2		3 5 2 5 E 0 8 2
	3 6 4		3 6 4
4/30	3 0 1	4/30	3 0 1 C
			3 0 1 E
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-260266(P2001-260266)

(22) 出願日 平成13年8月29日 (2001.8.29)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田島羽殿町6番地

(72) 発明者 神垣 耕世

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(72) 発明者 伊東 裕見子

鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

Fターム(参考) 5E001 AB03 AC09 AE00 AE02 AE03

AH01 AH09 AJ01 AJ02

5E082 AB03 BC32 EE04 EE21 EE35

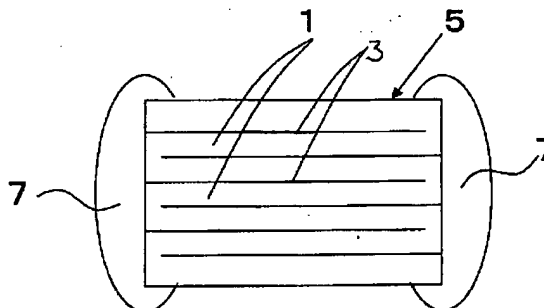
FG26 FG54 PP03 PP09

(54) 【発明の名称】 積層セラミックコンデンサ及びその製法

(57) 【要約】

【課題】誘電体層がBT型結晶粒子とBCT型結晶粒子のコンポジットからなる場合に、誘電体層同士の接合強度を向上できる積層セラミックコンデンサ及びその製法を提供する。

【解決手段】誘電体層と単金属からなる内部電極層とを交互に積層してなる積層セラミックコンデンサであって、誘電体層が、金属元素としてBa、Ca及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBCT型結晶粒子と、Ba及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBT型結晶粒子とからなるとともに、内部電極層中に、該内部電極層の上下面の誘電体層同士を連結する柱状誘電体が形成され、該柱状誘電体が金属元素としてBa、Ca及びTiを含有する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】誘電体層と卑金属からなる内部電極層とを交互に積層してなる積層セラミックコンデンサであって、前記誘電体層が、金属元素としてBa、Ca及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBC T型結晶粒子と、Ba及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBT型結晶粒子とからなるとともに、前記内部電極層中に、該内部電極層の上下面の誘電体層同士を連結する柱状誘電体が形成され、該柱状誘電体が金属元素としてBa、Ca及びTiを含有することを特徴とする積層セラミックコンデンサ。

【請求項2】BC T型結晶粒子及びBT型結晶粒子の平均粒径が0.2～0.6  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項3】誘電体層中に存在するBC T型結晶粒子が、全粒子の20%～70%であることを特徴とする請求項1又は2記載の積層セラミックコンデンサ。

【請求項4】誘電体層成形体と卑金属を含有する内部電極パターンとが交互に積層された積層成形体を焼成する工程を具備する積層セラミックコンデンサの製造方法であって、前記誘電体層成形体が、金属元素としてBa、Ca及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBC T型結晶粒子と、Ba及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBT型結晶粒子とを形成する原料粉末を用いて形成されるとともに、前記内部電極パターン中に(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>粉末を含有することを特徴とする積層セラミックコンデンサの製法。

【請求項5】誘電体層成形体中に(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>粉末を含有しており、内部電極パターン中の(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>粉末の平均粒径が、前記誘電体層成形体中の(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>粉末よりも小さいことを特徴とする請求項4記載の積層セラミックコンデンサの製法。

【請求項6】内部電極パターン中の(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>粉末の平均粒径が0.1～0.2  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項4又は5記載の積層セラミックコンデンサの製法。

【請求項7】内部電極パターンが、卑金属と(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>粉末を含有する電極ペーストを誘電体層成形体に塗布して形成されるとともに、前記電極ペースト中に、前記(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>結晶粉末を10～30重量%含有することを特徴とする請求項4乃至6のうちいずれかに記載の積層セラミックコンデンサの製法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、中高電圧用の積層セラミックコンデンサ及びその製法に関する。

【0002】

【従来技術】近年、電子機器の小型化、高性能化に伴い、積層セラミックコンデンサの小型化、大容量化の要

求が高まってきている。このような要求に応えるために、積層セラミックコンデンサ(MLC)においては、誘電体層を薄層化することにより静電容量を高めると共に、積層数を大きくする事により、小型・高容量化を図っている。

【0003】誘電体材料には、小型・高容量化の為に、高い比誘電率が要求されることはもちろんのこと、誘電損失が小さく、温度特性が良好であり、直流電圧に対する誘電特性の依存性が小さい等の種々の特性が要求される。

【0004】また、薄層化に伴い、積層セラミックコンデンサに印加する電界の増大による信頼性低下を抑制する為に、粒子の微小化が行われている。

【0005】従来の誘電体材料であるチタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>、以下BTということもある)系材料では、比誘電率が粒子径に依存することは良く知られており、0.5～1  $\mu\text{m}$ の粒子サイズで比誘電率は最大値を示し、さらに粒径を小さくすると、比誘電率は単調に減少する。現在、小型・高容量で温度特性に優れた積層セラミックコンデンサ(MLC)材料は、BT系材料であり、大きな比誘電率を示すサブミクロン粒径の焼結体が使用されている。

【0006】また、温度特性が良好な誘電体磁器としては、ジルコニアなどを微量添加して形成されたコアシェル構造(粒子の中心部と周辺部において組成が異なる)の粒子からなるBT系材料が知られており、添加物による粒成長抑制効果とコアシェル構造により、温度特性のよい誘電体磁器が提案されている。

【0007】しかしながら、BT系材料においては、直流電圧印加による比誘電率の減少が大きく、小型化の為に薄層化を推し進めると、BT系材料に印加される電界が増大する為、静電容量の減少が大きく、実効的静電容量が小さくなるという問題があった。

【0008】また、BTは、粒径をサブミクロンよりさらに小さくしていくと、DCバイアス依存性を改善できるが、比誘電率も減少してしまう為、小型・高容量・DCバイアス依存性を同時に満足する事はできなかった。

【0009】DCバイアス依存性を向上することを目的として、従来、特開平9-241075号公報に開示されるような誘電体磁器が知られている。この公報では、誘電体磁器を構成する粒子の平均粒径を0.1～0.3  $\mu\text{m}$ と微小化する事と、誘電体磁器を温度特性の異なる2種類以上の微粒子結晶により構成する事により、平坦な温度特性と、優れたDCバイアス特性を実現できることが記載されている。

【0010】また、この公報によれば、1  $\mu\text{m}$ 以下の粒子サイズでは、平坦な温度特性と優れたDCバイアス特性を実現するコアシェル構造の形成が困難であるため、1  $\mu\text{m}$ 以下の粒子サイズで、同様な効果を得る為に、さらなる微粒子化を行い、誘電体磁器の誘電的活性を小さ

くすることにより、平坦な温度特性と優れたDCバイアス特性を得ている。

【0011】しかしながら、上述した様に、比誘電率は粒子サイズとともに単調に減少する為、0.1~0.3  $\mu\text{m}$ の様な粒子サイズにおいては3000に達するような大きな比誘電率は得られず、高容量化に限界があった。

【0012】また、原料の粒子サイズが0.3  $\mu\text{m}$ より小さくなると、焼結時に容易に固溶体を形成し粒成長してしまうため、原料粒子サイズを維持したまま緻密な焼結体を作製するには種々の条件が必要であり、作製が困難であった。

【0013】また、DCバイアス依存性を向上することを目的として、特開平2000-58378号公報に開示されるような誘電体磁器が知られている。この公報では、誘電体磁器を構成する粒子を $\text{BaTiO}_3$ のBaの一部Caで置換した( $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x$ ) $\text{TiO}_3$ (以下、BCTということもある)とし、コアシェル構造を形成する事により、平坦な温度特性と、優れたDCバイアス特性を実現できることが記載されている。

【0014】しかしながら、 $\text{BaTiO}_3$ のBaの一部をCaで置換すると少量の置換であっても比誘電率が大きく減少する事がよく知られており、2000を超える比誘電率を示すサブミクロン粒径より小さい粒子で構成される焼結体を得るのは困難であった。

【0015】また、BCTは、従来微結晶原料の粒成長を抑制し微粒子焼結体を作製する上で必要不可欠であるMg、希土類元素と混合し、焼成すると、Caの拡散にともなって粒成長が起こり易く、コアシェル構造を作製する為には厳しい条件制御が必要であった。特に、サブミクロン以下の原料を用いた場合、コアシェル構造を形成する上で不可欠である1200~1300℃で焼成すると、容易に粒成長を起こしてしまう。また、BCTに含まれるCa量が多いほど原子拡散による粒成長が起こりやすく、BCTのCa置換量が数%以上の場合、1200℃~1300℃の焼成では従来のMg、希土類元素を用いて微粒子焼結体を作製する事は容易ではなかった。また、1200℃に満たない低温で焼成した場合、Mg、希土類元素の拡散が不十分となり易く、コアシェル構造の形成が容易でないという問題があった。

【0016】本発明者等は、上記課題を検討した結果、DCバイアス特性は十分ではないが大きな比誘電率を示すサブミクロン粒径のBT型結晶粒子と、比誘電率は十分ではないが優れたDCバイアス特性を示すBCT型結晶粒子のコンポジット構成とすることで、BCT焼結体に見られる固溶・粒成長を抑制し、比較的高誘電率を維持したまま優れたDCバイアス特性を実現できることを見出し、先に提案した。

【0017】一方、従来、誘電体層と卑金属からなる内部電極層とを交互に積層してなる積層セラミックコンデ

ンサを製造する場合、BT型結晶粒子を形成する原料粉末からなる誘電体層成形体上に、卑金属とBTとを含有する電極ペーストを塗布して内部電極パターンを形成し、該内部電極パターンが形成された誘電体層成形体を複数積層し、この後焼成して作製していた。電極ペースト中に含有される共材(BT)は柱状誘電体となり、焼成時に内部電極層の上下面に形成された誘電体層を強固に連結し、焼成後のデラミネーションを防止していた。

【0018】

10 【発明が解決しようとする課題】しかしながら、BT型結晶粒子とBCT型結晶粒子のコンポジットからなる誘電体層と内部電極層とを交互に積層して積層セラミックコンデンサを作製する際に、電極ペーストとして、従来と同様に電極ペースト中に共材として微粒のBTを含有せしめると、焼成後にデラミネーションが発生したり、DCバイアス特性が悪化するという問題があった。

20 【0019】即ち、BT型結晶粒子とBCT型結晶粒子のコンポジットからなる誘電体層は、約1170℃~1220℃で焼結し、微粒のBTの焼結温度は1230℃~1270℃で焼結するため、誘電体層の焼結温度が共材である微粒のBTよりも低いため、内部電極層中に、この内部電極層の上下に形成された誘電体層同士を連結する柱状誘電体の焼結が不十分となり、十分な強度が得られず、誘電体層同士の接合強度が低く、デラミネーションが発生する事があった。

30 【0020】一方、内部電極層中の柱状誘電体の焼結性を十分高め、十分な積層強度を得る為に焼成温度を高くすると、内部電極層を構成する金属粒子(Niの焼結温度約1150℃)がBTよりも早く焼結するため、内部電極層中の共材が誘電体層成形体中に放出され、共材として添加した微粒のBT中へ添加元素が拡散・固溶し、誘電体層成形体中のBT型結晶粒子とBCT型結晶粒子への添加元素の拡散を促進し、添加元素、特に希土類元素が粒子中に拡散する事で、DCバイアス特性が悪化するという問題があった。

40 【0021】従って、本発明は、誘電体層がBT型結晶粒子とBCT型結晶粒子のコンポジットからなる場合に、誘電体層同士の接合強度を向上できる積層セラミックコンデンサ及びその製法を提供することを目的とする。

【0022】

【課題を解決するための手段】本発明の積層セラミックコンデンサは、誘電体層と卑金属からなる内部電極層とを交互に積層してなる積層セラミックコンデンサであって、前記誘電体層が、金属元素としてBa、Ca及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBCT型結晶粒子と、Ba及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBT型結晶粒子とからなるとともに、前記内部電極層中に、該内部電極層の上下面の誘電体層同士を連結する柱状誘電体が形成され、該柱状誘電体が金属元素として

Ba、Ca及びTiを含有するものである。

【0023】一般に、BTは、逐次相転移に伴う原子の揺らぎに起因して4000を越す大きな比誘電率を示すが、逐次相転移の前駆現象である原子の揺らぎに起因した高比誘電率の為、DCバイアス等外場の印加による比誘電率の減少が大きい。

【0024】一方、BCTは、BTに見られる3つの逐次相転移点の内、最も高温（～125℃）にある相転移温度は殆ど変わることなく、室温近傍とそれよりさらに低温の構造相転移点、Ca量の増大に比例して低温にシフトする事が知られている。BTにおける高誘電率の大きな要因が室温近傍とさらに低温の構造相転移の前駆現象である原子の揺らぎの増大である為、転移点を低温にシフトさせる事により、比誘電率は減少するものの、DCバイアス特性は大きく向上する。

【0025】即ち、本発明の積層セラミックコンデンサは、誘電体層として、高比誘電率を示し、温度特性に優れたBT型結晶粒子と、温度特性は殆どBTと同様の為温度特性に優れ、かつDCバイアス特性に優れたBCT型結晶粒子の共存構造を実現する事により、BT結晶を誘電体層として用いた場合に比べ容量を大きく低下させることなくDCバイアス特性に優れた積層セラミックコンデンサを実現できる。

【0026】従って、比誘電率が大きく誘電率の温度特性も良好で、DCバイアス特性にも優れたBT型結晶粒子とBCT型結晶粒子のコンポジットからなる誘電体磁器を誘電体層に用いることにより、薄層化して積層数を増やすことなく、大容量の積層コンデンサが得られる。また、結晶粒径が小さいため誘電体層の薄層化が容易で、さらなる静電容量の向上、さらなる小型化が実現できる。さらに単金属を内部電極層として用いることにより、安価な積層型コンデンサが得られる。

【0027】また、内部電極層を挟持して積層された誘電体層は、内部電極層中に形成された柱状誘電体により互いに連結されており、この柱状誘電体により、酸化物である誘電体層と金属である内部電極層の小さな結合強度を補強している。

【0028】誘電体層がBT型結晶粒子からなる従来の場合、積層セラミックコンデンサ形成時に電極ペースト中にBTを混合し、内部電極層中にBTからなる柱状誘電体を形成するが、電極ペースト中に混合したBT粒子は誘電体層中のBT粒子に比べ小さな原料粒径を用いる為、焼結温度が誘電体層中のBTに比べ低いことと、内部電極の焼結温度がBTに比べ低い為、誘電体層の焼結より低温で焼結が起こり、柱状誘電体は十分な焼結により強固な結合強度を示し、デラミネーションのない積層セラミックコンデンサを得ることができる。

【0029】一方、本発明のような誘電体層がBT型結晶粒子とBCT型結晶粒子のコンポジットの場合には、BT微粒子を電極ペースト中に混合すると、BT型結晶

粒子とBCT型結晶粒子のコンポジットからなる誘電体層の焼結温度がBT微粒子より低温の為、柱状誘電体の焼結が十分でなく、柱状誘電体による誘電体層同士の十分な接合強度が得られない。また、BT微粒子を焼結させる為に焼成温度を高くすると、より低温で起こる金属粒子の焼結時に、内部電極パターンから誘電体層中に吐き出されたBT微粒子が誘電体層の焼結に関与し、添加物の拡散を促進してDCバイアス特性を悪くしてしまう。電極ペースト中に含有する共材を、誘電体層のBT型結晶粒子とBCT型結晶粒子からなるコンポジットより焼結温度の低いBCTとすることで、誘電体層の焼結時に十分な焼結強度を持つ柱状誘電体が内部電極層中に形成され、内部電極層の上下面に形成された誘電体層を柱状誘電体が強固に接合し、デラミネーションのない積層セラミックコンデンサを実現できる。

【0030】また、本発明では、BCT型結晶粒子及びBT型結晶粒子の平均粒径が0.2～0.6μmであることが望ましい。これにより、大きな比誘電率と、平坦な温度特性、かつ優れたDCバイアス依存性を同時に実現することができる。

【0031】さらに、本願発明では、誘電体層中に存在するBCT型結晶粒子が、全粒子の20%～70%であることが望ましい。これにより、BCT型結晶粒子のもつ優れたDCバイアス特性を効果的に得ることができる。また、固溶が容易に起こるBCT粒子間にBT型結晶粒子を混合することで、BCT型結晶粒子の固溶および添加元素のBCT型結晶粒子への過剰な拡散を抑制することができる。

【0032】本発明の積層セラミックコンデンサの製法は、誘電体層成形体と単金属を含有する内部電極パターンとが交互に積層された積層成形体を焼成する工程を具備する積層セラミックコンデンサの製造方法であって、前記誘電体層成形体が、金属元素としてBa、Ca及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBCT型結晶粒子と、Ba及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物のBT型結晶粒子とを形成する原料粉末を用いて形成されるとともに、前記内部電極パターン中に（Ba、Ca）TiO<sub>3</sub>粉末を含有することを特徴とする。

【0033】本発明では、BCT型結晶粒子とBT型結晶粒子を形成する原料粉末からなる誘電体成形体と、（Ba、Ca）TiO<sub>3</sub>結晶粉末を含有する内部電極パターンとを交互に積層して焼成したので、内部電極パターン中の（Ba、Ca）TiO<sub>3</sub>結晶粉末の焼結温度は、誘電体層成形体の焼結温度よりも低い為、誘電体層成形体の焼結時に十分な焼結強度を持つ柱状誘電体が内部電極層中に形成され、内部電極層の上下面に形成された誘電体層を柱状誘電体が強固に接合し、デラミネーションのない積層セラミックコンデンサを作製できる。

【0034】ここで、内部電極パターン中の（Ba、Ca）TiO<sub>3</sub>結晶粉末の平均粒径は、0.1～0.2μ

mであることが望ましい。これにより、誘電体層成形体中のBCT粒子よりもさらに低温で焼結する為、誘電体層成形体の焼結時に十分な焼結強度を持つ柱状誘電体が内部電極層中に形成され、十分な焼結強度を得ることができる。

【0035】また、内部電極パターンが、卑金属と(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>結晶粉末を含有する電極ペーストを誘電体層成形体に塗布して形成されるとともに、前記電極ペースト中に、前記(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>結晶粉末を10〜30重量%含有することが望ましい。これにより、電極の収縮を十分緩和し、デラミネーションのない積層セラミックコンデンサを作製できる。

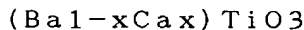
【0036】

【発明の実施の形態】本発明の積層セラミックコンデンサは、図1に示すように、誘電体層1と卑金属からなる内部電極層3とを交互に積層してなるコンデンサ本体5の対向する端面に、外部電極7を形成して構成されている。

【0037】本発明では、誘電体層が、金属元素としてBa、Ca及びTiを、望ましくはMg、Mnと、Y、Tb、Dy、Ho、ErおよびYbのうち少なくとも1種とを含有するペロブスカイト型酸化物のBCT型結晶粒子と、Ba及びTiを、望ましくはMg、Mnと、Y、Tb、Dy、Ho、ErおよびYbのうち少なくとも1種とを含有するペロブスカイト型酸化物のBT型結晶粒子とから構成されている。

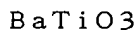
【0038】本発明では、誘電体層中に、BCT型結晶粒子とBT型結晶粒子とを含有するものであり、上述した様に、このような2種の結晶粒子が共存していることにより、優れた特性を示す。

【0039】BCT型結晶粒子は、Aサイト(Baサイト)の一部がCaで置換されたペロブスカイト型チタン酸バリウムであり、理想的には、下記式：



で表されるが、本発明においては、Mg、Mn及び希土類元素が、通常、このBサイトに固溶している(Aサイトに固溶していることもある)。

【0040】一方、BT型結晶粒子は、Ca非置換型のペロブスカイト型チタン酸バリウムであり、理想的には、下記式：



で表されるが、上記のBCT型結晶粒子と同様、このBT型結晶粒子においても、このBサイトに、通常、Mg、Mn及び希土類元素が固溶している。

【0041】上記BCT型結晶粒子におけるAサイト中のCa置換量は、2〜22モル%、特に5〜15モル%であることが好ましい。Ca置換量がこの範囲内であれば、室温付近の相転移点が十分低温にシフトし、BT型結晶粒子との共存構造により、コンデンサとして使用する温度範囲において優れたDCバイアス特性を確保でき

るからである。

【0042】本発明においては、既に述べた通り、BCT型結晶粒子及びBT型結晶粒子の何れにも、Mg、Mn及び希土類元素が固溶している。これらの元素成分は、原料粒子の焼結性を高め、粒成長を抑制し、前述した平均粒径の結晶粒子を形成させるための焼結助剤として使用されるMg化合物及び希土類元素化合物に由来するものであり、希土類元素としては、特に制限されるものではないが、特にY、Tb、Dy、Ho、Er及びYbを例示することができ、これら希土類元素は、1種単独でも2種以上であってよい。

【0043】また、Mg及び希土類元素は、焼結助剤に由来するものであることから、用いたMg及び希土類元素の殆どがBCT型結晶粒子中及びBT型結晶粒子中に固溶するが、一部が、これら結晶粒子の粒界に存在する場合がある。粒界に存在する場合は主として非晶質として存在する。

【0044】上述したBCT型結晶粒子及びBT型結晶粒子内に固溶したMg及び希土類元素は、何れの結晶粒子においても、粒子の中心部に比して粒子表面に多く分布している。即ち、BCT型結晶粒子及びBT型結晶粒子の何れも、粒子表面にMg及び希土類元素が偏在したコアシェル構造を有している。

【0045】また本発明の誘電体磁器においては、BCT型結晶粒子及びBT型結晶粒子の合計100重量部に対して、それぞれ酸化物換算で、0.05乃至0.5重量部、特に0.1乃至0.5重量部のMgと、0.1乃至1.7重量部、特に0.1乃至1.5重量部の希土類元素とを含有していることが好ましい。これらは、前記の如く、焼結助剤に由来する元素成分であり、少なくとも一部はBCT型結晶粒子及びBT型結晶粒子中に固溶している。これら元素成分の量が上記範囲よりも少ないと、緻密な焼結体を得ることが困難となるばかりか、コアシェル構造も有効に形成されず、誘電体磁器の温度特性やDCバイアス特性も低下する傾向がある。また、これらの元素成分の量が上記範囲よりも多いと、上記結晶粒子の粒界への析出量が増大する結果、誘電体磁器の優れた特性が全般的に低下する傾向がある。

【0046】さらに、本発明の誘電体層中には、BCT型結晶粒子及びBT型結晶粒子の合計100重量部に対して、Mnを、MnCO<sub>3</sub>換算で0.4重量部以下、特に0.05乃至0.4重量部の割合で含有している。Mnは、還元雰囲気における焼成によって生成するBT、BCT結晶中の酸素欠陥を補償し、絶縁の信頼性を向上させるために使用される助剤に由来するものであり、このようなMn成分を含有させることにより、誘電体磁器の電気的絶縁性が増大し、また高温負荷寿命を大きくし、コンデンサ等の電子部品としての信頼性が高められる。

【0047】尚、Mn含量が上記範囲よりも多量となる

と、誘電体磁器の絶縁性が低下するおそれがある。また、比誘電率が減少し、DCバイアス特性も悪化する。このようなMnは、主として非晶質でBT型結晶粒子やBCT型結晶粒子の粒界に存在するが、その一部は、結晶粒子内に拡散固溶し（やはり表面に偏在する）、コアシェル構造を形成する。

【0048】また、誘電体層中に、耐還元性を向上するとともに、異常粒成長を抑制するために少量のBaCO<sub>3</sub>を含有していてもよい。

【0049】また、結晶粒子の焼結性を高めるために、少量のガラス成分を含有することが望ましい。

【0050】そして、本発明の積層セラミックコンデンサでは、図2に示すように、内部電極層3中に、該内部電極層3の上下面の誘電体層1同士を連結する柱状誘電体9が形成され、該柱状誘電体9が金属元素としてBa、Ca及びTiを含有している。この柱状誘電体9は、通常、Ba、Ca及びTiを含有するペロブスカイト型酸化物である(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>結晶粒子から構成されている。

【0051】また、内部電極を貫通する柱状誘電体9を形成するのは、接合強度の小さい誘電体層1と内部電極3の積層強度を向上する為である。また、柱状誘電体9の組成をBa-Ca-Ti-Oとしたのは、BCT型結晶粒子とBT型結晶粒子のコンボジットからなる誘電体層1の焼結時に、内部電極3中の柱状誘電体9にも十分な焼結強度を付与し、積層強度を高めることでデラミネーションの発生しない積層セラミックコンデンサを得ることができるからである。

【0052】本発明の誘電体層を構成するBCT型結晶粒子とBT型結晶粒子の平均粒径はそれぞれ0.2～0.6μmであることが、大きな比誘電率と、小さなDCバイアス依存性を両立させるという点から望ましい。一方、BCT型結晶粒子とBT型結晶粒子の平均粒径が、0.2μmより小さくなると、比誘電率が小さくなり、容量が低下する傾向がある。逆に0.6μmより大きくなると、容量の温度特性、DCバイアス特性が悪化する傾向がある。比誘電率とDCバイアスの点から、BCT型結晶粒子とBT型結晶粒子の平均粒径0.2～0.4μmであることが望ましい。

【0053】また、Caを粒子中心部に含む粒子コアシェル構造のBCT型結晶粒子の数が、全粒子中の20%～70%であることが、DCバイアス特性という点から望ましい。コアシェル構造のBCT型結晶粒子の数が、全粒子中の20%未満であると、BCTの優れたDCバイアス特性向上効果が小さくなる傾向があり、70%を越えると、Caの拡散による粒成長を生じやすくなる。粒成長を抑制し、所望のコンボジット構造とDCバイアス特性を得るという点から、BCT型結晶粒子の数は、全粒子中30%～65%が望ましい。

【0054】本発明の積層セラミックコンデンサの製法

について説明する。まず、BT粉末とCaTiO<sub>3</sub>粉末を混合し、熱処理する事でBCT粉末を合成する。次に、BT粉末と、BCT粉末に、所定量のMg、Mnと、Y、Tb、Dy、Ho、Er、Ybの少なくとも1種の酸化物あるいは炭酸塩、必要に応じてガラス成分を加えて混合した原料粉末を用いて、引き上げ法、ドクターブレード法、リバースロールコータ法、グラビアコータ法、スクリーン印刷法、グラビア印刷等の周知の成形法によりシート状の誘電体成形体を作製する。

【0055】また、この誘電体成形体の厚みは、小型、大容量化という理由から1～10μm、特に1～5μmであることが望ましい。次に、この誘電体成形体の表面に、卑金属と(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>結晶粉末を含有する電極ペーストを、スクリーン印刷法、グラビア印刷、オフセット印刷法等の周知の印刷方法により塗布し内部電極パターンを形成する。内部電極パターンの厚みは、コンデンサの小型、高信頼性化という点から2μm以下、特に1μm以下であることが望ましい。

【0056】電極ペーストは、卑金属、例えばNiを用い、また、共材として平均粒径0.1～0.2μmの(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>結晶粉末を用い、これらを所定のビヒクル中に分散させて形成する。(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>結晶粉末の含有比率は、従来共材として用いられているBaTiO<sub>3</sub>と同様の比率とできるが、例えば、Ni粉末45重量%に対して、BCT粉末を10～30重量%と、エチルセルロース5.5重量%とオクチルアルコール94.5重量%からなるビヒクル25～45重量%とされている。

【0057】電極ペースト中のBCT粉末含有量を10～30重量%としたのは、この範囲ならば、電極の収縮を緩和し、平坦な電極層を形成できるからである。一方、10重量%よりも少ない場合には電極の収縮を十分緩和することが出来ず、クラックを発生する確率が高くなり、30重量%よりも多い場合には、電極層の連続性が低下し、有効面積が低下する傾向がある。特に、電極ペースト中のBCT粉末含有量は、15～25重量%であることが望ましい。

【0058】また、添加されるBCT粉末の平均結晶粒径は0.1～0.2μmとされている。これは、内部電極パターンの厚みは、コンデンサの小型、高信頼性化という点から2μm以下、特に1μm以下と薄くなっており、このような内部電極パターンを形成するためには、BCT粉末の平均結晶粒径は0.1～0.2μmとすることが望ましいからである。一方、BCT粉末の平均結晶粒径が0.1μmよりも小さい場合には、誘電体層成形体の粒子間固溶を促進し、コンボジット形成を阻害する傾向があり、0.2μmよりも大きくなると平坦な電極層の形成が困難になる傾向があるからである。

【0059】電極ペーストに含有している(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>結晶粉末は、Baの一部がCaで置換され



11

ており、その置換量を $x$ とすると、 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{TiO}_3$ と表すことができるが、置換量 $x$ は、優れたDCバイアス特性を実現するという点から、誘電体層成形体を構成するBCT粉末と同一であることが望ましい。特に、0.05~0.10であることが望ましい。

【0060】このように内部電極パターンが形成された誘電体成形体を複数積層圧着し、この積層成形体を大気中250~300℃または酸素分圧0.1~1Paの低酸素雰囲気中500~800℃で脱脂した後、非酸化性雰囲気中で1170~1220℃で2~3時間焼成する。さらに、所望により、酸素分圧が0.1~10<sup>-4</sup>Pa程度の低酸素分圧下、900~1100℃で5~15時間再酸化処理を施すことにより、還元された誘電体層が酸化されることにより、良好な絶縁特性を有する誘電体層となる。

【0061】最後に、得られた積層焼結体に対し、各端面にCuペーストを塗布して焼き付け、Ni/Snメッキを施し、内部電極と電気的に接続された外部電極を形成して積層セラミックコンデンサを作製できる。

【0062】このような積層セラミックコンデンサでは、電極ペースト中に(Ba、Ca)TiO<sub>3</sub>結晶粉末を共材として添加したので、BCT型結晶粒子とBT型結晶粒子からなる誘電体層を形成する場合にも、これらの誘電体層を連結する良好な柱状誘電体を内部電極層中に形成することができ、デラミネーションを抑制することができる。

【0063】また、本発明では、BCT型結晶粒子とBT型結晶粒子からなる誘電体層を用いているため、高誘電率で、優れたDCバイアス特性を有しており、高容量化・小型化をさらに推し進めることができる。また、平均粒径の小さい誘電体磁器を誘電体層として用いることにより、誘電体層厚みを容易に薄層化することができ、静電容量の向上、小型化が可能になると共に、Ni、Cu等の卑金属を導体として用いることにより、安価な積層セラミックコンデンサが得られる。

【0064】

【実施例】水熱合成法により生成されたBaTiO<sub>3</sub> (平均粒径0.1μm)粉末と、CaTiO<sub>3</sub> (平均粒径0.2μm)を混合し、1000℃以上の温度で大気中熱処理を行い、誘電体層成形体用と電極ペースト用の(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub> ( $x$ は表1、2に示す値)を作製した。尚、表1には、誘電体層成形体の組成を記載し、表2には、電極ペースト組成及びコンデンサの特性を記載した。

【0065】次に、BaTiO<sub>3</sub>、(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>、MgCO<sub>3</sub>、MnCO<sub>3</sub>およびY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を、表1に示す量で添加し、更にSi、Li、Ba及びCaを含有するガラスフィラー(ガラス成分)を、BaTiO<sub>3</sub>、(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>の含量100重量部に対して1.2重量部添加し、さらにブチラール樹脂、および

12

トルエンを添加したセラミックスラリーを作製し、これをドクターブレード法によりPETフィルム上に塗布し、乾燥機内で60℃で15秒間乾燥後、これを剥離して厚み9μmのセラミックグリーンシートを形成し、これを10枚積層して端面セラミックグリーンシート層を形成した。そして、これらの端面セラミックグリーンシート層を、90℃で30分の条件で乾燥させた。

【0066】この端面セラミックグリーンシート層を台板上に配置し、プレス機により圧着して台板上にはりつけた。

【0067】一方、PETフィルム上に、上記と同一のセラミックスラリーをドクターブレード法により塗布し、60℃で15秒間乾燥後、厚み4.0μmのセラミックグリーンシートを多数作製した。

【0068】次に、作製したBCT粉末をボールミルにより粉碎し、平均粒径が表2に示す値の電極ペースト用の(Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>)TiO<sub>3</sub>粉末(共材)を作製した。

【0069】次に、平均粒径0.2μmのNi粉末の含量45重量%に対して、表2に示す平均粒径の粉碎BCT粉末(Ca含有量、表2に示す)を10~30重量%と、エチルセルロース5.5重量%とオクチルアルコール94.5重量%からなるビヒクル25~45重量%を3本ロールで混練して電極ペーストを作製した。

【0070】この後、得られたセラミックグリーンシート的一方主面に、スクリーン印刷装置を用いて、上記した電極ペーストを内部電極パターン状に印刷し、グリーンシート上に長辺と短辺を有する長方形の内部電極パターンを複数形成し、乾燥後、剥離した。

【0071】この後、端面セラミックグリーンシート層の上に、内部電極パターンが形成されたグリーンシートを161枚積層し、この後、端面セラミックグリーンシートを積層し、コンデンサ本体成形体を作製した。

【0072】次に、コンデンサ本体成形体を金型上に載置し、積層方向からプレス機の加圧板により圧力を段階的に増加して圧着し、この後さらにコンデンサ本体成形体の上部にゴム型を配置し、静水圧成形した。

【0073】この後、このコンデンサ本体成形体を所定のチップ形状にカットし、大気中300℃または0.1Paの酸素/窒素雰囲気中500℃に加熱し、脱バイを行った。さらに、10<sup>-7</sup>Paの酸素/窒素雰囲気中、表2に示す温度で2時間焼成し、さらに、10<sup>-2</sup>Paの酸素/窒素雰囲気中にて1000℃で再酸化処理を行い、電子部品本体を得た。焼成後、電子部品本体の端面にCuペーストを900℃で焼き付け、さらにNi/Snメッキを施し、内部電極と接続する外部端子を形成した。

【0074】このようにして得られた積層セラミックコンデンサの内部電極層の厚みは1.1μm、誘電体層の厚みは3.2μmであった。また誘電体層の有効積層数は160層であった。誘電体層のBCT型結晶粒子とBT型結晶粒子の平均粒径を、透過型電子顕微鏡による明

視野像観察と組成分析により求めた。また、誘電体層における全粒子数に対する、コアシェル構造を有するBCT型結晶粒子の粒子数の割合を透過型電子顕微鏡観察により求め、表2に記載した。

【0075】電気特性は、LCRメータを用いて-25℃～85℃の温度範囲で、AC1V、測定周波数1kHzの条件で静電容量を測定し、比誘電率を算出した。比誘電率の温度変化率TCCを、 $TCC = \{ \epsilon(T) - \epsilon(20^\circ\text{C}) \} / \epsilon(20^\circ\text{C})$ の式により求めた。20℃を基準温度としている。

【0076】また、TCVC特性は20℃の電圧無印加の容量を基準にして以下の式で算出した。TCVC = \*

\*  $\{ C(T, 8V) - C(20^\circ\text{C}, 0V) \} / C(20^\circ\text{C}, 0V)$ 。また、積層強度を、外部端子形成前の試料について、370℃のはんだに試料を接触させ熱衝撃テストを行い、デラミネーション、クラックの発生を調べ、各試料20個に対する不良数を表2に示した。本発明の試料では、比誘電率は3000以上を示し、温度変化率、DCバイアスとも優れた特性を示した。例えば、試料No. 5のコンデンサでは、容量は1.02μFで、8V印加時の容量減少率は-17%であった。

10 【0077】

【表1】

組成	BT		BCT			添加物			
	BT量 モル%	平均粒径 μm	Ca量 x	BCT量 モル%	平均粒径 μm	MgCO3 重量部	Y2O3 重量部	MnCO3 重量部	BaCO3 重量部
A	80	0.4	0.05	20	0.4	0.2	0.5	0.16	0.8
B	50	0.4	0.05	50	0.4	0.2	0.5	0.16	0.8
C	30	0.4	0.05	70	0.4	0.2	0.5	0.16	0.8
D	50	0.2	0.05	50	0.2	0.2	0.5	0.16	0.8
E	50	0.6	0.05	50	0.6	0.2	0.5	0.16	0.8
F	50	0.4	0.1	50	0.4	0.2	0.5	0.16	0.8
G	50	0.4	0.15	50	0.4	0.2	0.5	0.16	0.8
H	50	0.4	0.2	50	0.4	0.2	0.5	0.16	0.8

\* 添加物量は、BTとBCTの総和を100重量部とし、それに対する重量部で記述。

【0078】

※ ※【表2】

15

16

試料 No.	誘電体 組成		共材/BCT		焼成温 度(°C)	BT粒子 の平均 粒径(μ m)	BCT粒 子の平 均粒径 (μm)	TCC (%)		TCVC(%) (E=2.5V/μm)		デラミネー ション・ク ラック発 生率
	Ca量x	共材量 (wt%)	共材粒 径(μm)	共材粒 径(μm)				-25	85	-25	85	
1A	0.05	10	0.15	0.15	1220	0.4	0.4	-5	-8	-27	-30	0/20
2A	0.05	20	0.15	0.15	1220	0.4	0.4	-5	-5	-25	-29	0/20
3A	0.05	30	0.15	0.15	1210	0.4	0.4	-8	-4	-25	-25	0/20
4B	0.05	15	0.15	0.15	1220	0.4	0.4	-5	-7	-23	-22	0/20
5B	0.05	20	0.15	0.15	1210	0.4	0.4	-7	-7	-22	-21	0/20
6B	0.05	25	0.15	0.15	1200	0.4	0.4	-9	-6	-20	-19	0/20
7B	0.1	15	0.1	0.1	1210	0.4	0.4	-8	-5	-27	-25	0/20
8B	0.15	15	0.1	0.1	1200	0.4	0.4	-9	-4	-25	-26	0/20
9B	0.2	15	0.1	0.1	1200	0.4	0.4	-9	-4	-24	-26	0/20
10C	0.05	15	0.2	0.2	1200	0.4	0.4	-8	-2	-21	-19	0/20
11C	0.05	20	0.15	0.15	1180	0.4	0.4	-8	-2	-20	-19	0/20
12D	0.05	15	0.15	0.15	1180	0.2	0.2	-4	-3	-17	-21	0/20
13E	0.05	15	0.15	0.15	1220	0.6	0.6	-10	-9	-28	-29	0/20
14F	0.1	15	0.1	0.1	1200	0.4	0.4	-8	-6	-25	-24	0/20
15G	0.15	15	0.1	0.1	1190	0.4	0.4	-10	-4	-23	-19	0/20
16H	0.2	15	0.1	0.1	1190	0.4	0.4	-10	-4	-22	-18	0/20
*17 B	0	15	0.15	0.15	1250	0.4	0.4	-8	-10	-29	-32	3/20
*18 B	0	15	0.15	0.15	1290	0.4	0.4	-10	-6	-34	-36	1/20

\*印は本発明の範囲外である。

【0079】この表2から、Ni電極の共材として平均粒径が0.1~0.2μmのBCT粉末を用いた試料No. 1~16においては、容量の変化率は±10%以内であり、2.5V/μmのDC電界印加時の容量の変化率は-30%以下であり、かつデラミネーション、クラックの発生数も0である。

【0080】これに対し、BTを共材として用いた場合は、No. 17にみられるように20個中3個のデラミネーションが観測された。また、焼成温度を大きくしたNo. 18においてはDCバイアス特性が悪くなっていた。

【0081】

【発明の効果】本発明の積層セラミックコンデンサは、\* 50

\* 誘電体層成形体の焼結時に十分な焼結強度を持つ柱状誘電体が内部電極層中に形成され、内部電極層の上下面に形成された誘電体層を柱状誘電体が強固に接合し、デラミネーションのない積層セラミックコンデンサを得ることができるとともに、誘電体層を構成する誘電体磁器が、高誘電率で、DCバイアス特性に優れている為、高い定格電圧、薄い誘電体層厚においても良好なコンデンサ特性を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の積層セラミックコンデンサを示す断面図である。

【図2】図1の内部電極層及びその近傍を拡大して示す断面図である。

17

18

## 【符号の説明】

1・・・誘電体層

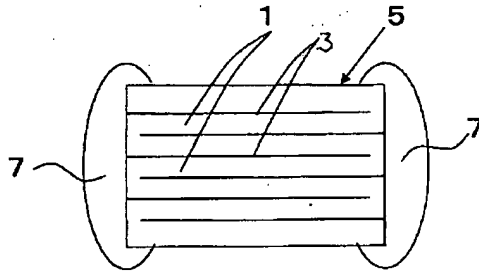
3・・・内部電極層

5・・・コンデンサ本体

7・・・外部電極

9・・・柱状誘電体

【図1】



【図2】

